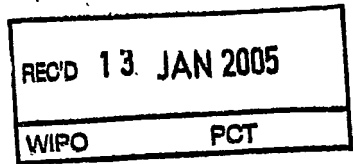


12.11.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年11月10日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-379730  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-379730]

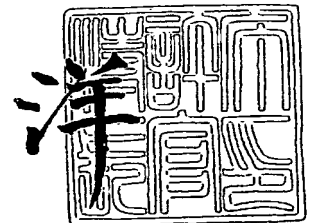
出願人 松下電器産業株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3117093

【書類名】 特許願  
【整理番号】 2036450091  
【提出日】 平成15年11月10日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C01B 13/14  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器産業株式会社内  
    【氏名】 山本 伸一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器産業株式会社内  
    【氏名】 西谷 幹彦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器産業株式会社内  
    【氏名】 森田 幸弘  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005821  
    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100097445  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 岩橋 文雄  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100103355  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 坂口 智康  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100109667  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 内藤 浩樹  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 011305  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9809938

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

ガラス基板と、ガラス基板の片面に形成したストライプ状の表示電極と、前記ガラス基板表面と前記表示電極とを覆うように形成した誘電体膜と、前記誘電体膜上に形成した金属酸化物と針状粒子を含む相分離構造の保護膜とを有することを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

## 【請求項 2】

前記保護膜が、前記ガラス基板に対して略垂直に林立した針状粒子と、前記針状粒子間を埋め尽くすように形成された金属酸化物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のプラズマディスプレイパネル。

## 【請求項 3】

前記針状粒子がカーボンナノチューブであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のプラズマディスプレイパネル。

## 【請求項 4】

前記誘電体膜と前記針状粒子の界面に、Fe、Co、Ni から選ばれた 1 種または複数種の金属層を介在させたことを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載のプラズマディスプレイパネル。

## 【請求項 5】

前記金属酸化物が MgO、CaO、SrO、BaO、あるいはこれらの化合物であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のプラズマディスプレイパネル。

## 【請求項 6】

前記金属酸化物に Si または Al をドーピングしたことを特徴とする請求項 5 に記載のプラズマディスプレイパネル。

## 【請求項 7】

ガラス基板の片面に形成したストライプ状の表示電極と、前記ガラス基板表面と前記表示電極とを覆うように形成した誘電体膜と、前記誘電体膜上に形成した複数個の針状粒子が集合してなるテトラポッド形状体と金属酸化物を含む相分離構造の保護膜を有することを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

## 【請求項 8】

前記針状粒子の材料が ZnO であることを特徴とする請求項 7 に記載のプラズマディスプレイパネル。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラズマディスプレイパネル

【技術分野】

【0001】

本発明は2次電子放出係数を増大させる保護膜を備え、発光効率の向上と放電開始電圧の低減を可能にするプラズマディスプレイパネルに関するものである。

【背景技術】

【0002】

自発光型の代表的な画像表示装置はCRTであるが、大型且つ薄型のパネルを比較的容易に製造できるという特徴からプラズマディスプレイパネル(PDP)が急速に普及し始めている。将来、ハイビジョン時代のTV画像表示装置として、PDPがCRTに置き換わっていくことが期待される。PDPにはDC(直流)型とAC(交流)型とがあるが、信頼性、画質など様々な面でAC型が優れていて、現在、PDPの主流はAC型になっている。

【0003】

図6は現在実用化されている3電極面放電型PDPの主要部の断面構造を示す。ここで、図6では、前面パネル10と背面パネル20の各々断面が図面に現れるように便宜上記載しているが、実際は表示電極3、4とデータ電極22が直交するように前面パネル10と背面パネル20は配置されている。前面パネル10はガラス基板1の片面に表示電極としてのスキャン電極3と維持電極4が対をなしてストライプ状に形成され、更にこれらの電極群を覆うように第1誘電体膜5および保護膜7を積層した構造である。スキャン電極3および維持電極4は透明電極の上に金属バス電極2を積層することで電気抵抗を低減している。保護膜7は薄膜プロセスまたは印刷法で形成したMgO膜であって、放電によって発生した高エネルギーのイオンから前記電極を保護する働きと同時に、放電セル内に2次電子を効率よく放出して放電電圧を下げる働きをする。背面パネル20はガラス基板2の片面にデータ電極22をストライプ状に形成し、更にデータ電極22を覆うように第2誘電体膜23を積層し、隣接するデータ電極22の間の第2誘電体膜23上には隔壁24が形成され、更に第2誘電体膜23の表面と隔壁24の側壁には蛍光体膜25が塗布された構造である。

【0004】

上記のように、PDPは自発光で視野角が広く、大型且つ薄型のパネルを比較的容易に製造できるという特徴を有するが、消費電力の低減、発光輝度の向上が必要である。そのために、パネル構造の面、駆動方法の面および素材の面から様々な工夫がなされている。例えば、特許文献1には、2次電子放出係数を向上させるために、前面パネルの第1誘電体膜5上に順次、カーボンナノチューブと、MgO層からなる保護膜7を積層したプラズマ表示パネルが開示されている(以降、カーボンナノチューブをCNTと記す)。MgO膜単独の保護膜7に比べて、CNT層上にMgO膜を積層構成した保護膜7の場合、2次電子放出係数が飛躍的に増大することが明記されている。

【0005】

また、FEDの電子放出源として基板に対して垂直に配向したCNTの製造方法が特許文献2に記載されている。平滑な基板上にFeからなる触媒層を形成し、その表面にエチレンまたはアセチレンを原料ガスとする常圧CVD法によりCNTを形成するものである。この工程では処理温度が675~750℃であり、ガラス基板が使えない。

【特許文献1】特開2001-222944号公報

【特許文献2】特開2001-220674号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

PDP表示装置は家庭用TVや商業用表示装置として急速に普及しているが、今後、解決すべき課題は消費電力の低減であって、そのためには放電開始電圧の低減および発光効

率の改善が必要である。従来、保護膜として耐スパッタ特性に優れ、且つ2次電子放出係数の大きいMgO膜が用いられているが、上記のニーズを満たすためには、更に2次電子放出係数を高め、且つ放電開始電圧を低減すると共に放電ばらつきをも抑制する必要がある。

#### 【0007】

特許文献1において、2次電子放出係数が増大したのはMgOをCNT表面の凹凸部に付着させることによって、その表面積が増大したことによると考えられている。しかし、CNT自体は2次電子放出係数の大きな材料であるが、CNT表面がMgO膜で覆われているために、高エネルギーの電子やイオンが直接CNTに当たらない。そのために、CNT自体の高い2次電子増倍効果を発揮できない。CNTは非常に細い棒状粒子であり、基板面に平行に配向している場合、1次電子がCNT中で充分吸収されずに透過して2次電子の放出量が低下する。また、基板面に対するCNTの配向状態が無秩序であると、その表面は粗く、均一にMgO膜を積層することが困難である。MgO膜の不均一性、およびCNTの配列ばらつきにより2次電子増倍効果にばらつきが生じ、表示品質が低下する。

#### 【0008】

特許文献2は基板に対して垂直に配向したCNTの製造方法を記載しているが、この方法では処理温度が高く、大面積のガラス基板上にCNTを成長させることが困難である。また、PDPの場合、CNTは放電セル中にあるので、機械的強度の面から棒状のCNTの空隙に何らかの補強材を埋め込む必要がある。

#### 【0009】

本発明は以上の課題に鑑みて、保護層を金属酸化物とCNTをはじめとする針状粒子からなる相分離構造による高い2次電子放出係数の実現と共に、この保護層をPDPの放電空間に臨む面に配置することによるPDPの輝度向上と放電開始電圧の低減およびばらつきの抑制を目的とするものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

本願第1の発明は、金属酸化物と針状粒子からなる相分離構造を有する保護膜であって、基板面に対してほぼ垂直に林立して形成された針状粒子と、これらの針状粒子間を埋め尽くすように形成された金属酸化物を含む保護膜を有するプラズマディスプレイパネルである。針状粒子としてはCNT、金属酸化物としてはMgOが好ましい。針状粒子の頂点は金属酸化物層から露出していて、高エネルギーのイオンや電子が直接、針状粒子の露出部および金属酸化物表面に衝突し、それぞれの高い2次電子放出特性により、効率的に電子が放出される。また、針状粒子束のサイズおよびその面密度を制御することにより、放電ばらつきを抑制することができる。

#### 【0011】

本願第2の発明は、針状粒子が複数個集合してテトラポッド形状になっていて、林立するテトラポッド間がMgOで埋め込まれた構造の保護膜を有するプラズマディスプレイパネルである。結晶成長の特性から、テトラポッド形状に形成できる針状粒子の材料としてはZnOが好ましい。

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

本発明のプラズマディスプレイパネルにおける保護膜は、金属酸化物と針状粒子からなる相分離構造体であって、針状粒子が基板に対してほぼ垂直に配向した形態であり、高エネルギーのイオンや電子の衝突によって発生する2次電子放出量を増大させることができる。上記の保護膜をPDPの放電空間に臨む面に備えることにより、放電開始電圧の低減および放電ばらつきの抑制、発光効率増大を可能になり、PDPの消費電力を大幅に削減できる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0013】

本発明の具体的な実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

## 【0014】

(実施の形態1)

図1は本発明の実施の形態1におけるプラズマディスプレイ装置の前面パネル10の断面図である。

## 【0015】

本実施の形態1の前面パネル10は、ガラス基板1の片面にスキャン電極3と維持電極4が対をなしてストライプ状に形成され、更にこれらの電極群を覆うように第1誘電体膜5、触媒層6および保護膜7を積層した構造である。前記触媒層6はCNTの成長させるための核となる材料であり、Ni、Fe、Co等の金属が用いられる。保護膜7は金属酸化物8と針状粒子9からなる相分離構造を有し、針状粒子9はガラス基板1の主面に対してほぼ垂直に配向していて、針状粒子9の空隙には金属酸化物8が埋め込まれている。針状粒子9の組成にはCNT、ZnOが用いられ、金属酸化物としてはMgO、CaO、SrO、BaO等が用いられる。

## 【0016】

本実施の形態1における前面パネル10の製造方法について説明する。ガラス基板1の片面に表示電極としてのスキャン電極3と維持電極4が対をなしてストライプ状に形成され、更にこれらの電極群を覆うように第1誘電体膜5を積層する。その後、第1誘電体膜5上にCNTを成長させるための核となる物質からなる触媒層6をスパッター法により形成する。次に、触媒層6の上に、原料ガスとしてエチレンを用いたプラズマCVD法によって、約400℃でCNTを基板に対して垂直方向に成長させる。得られたCNTは長さ約10μm、太さは約200nmであった。CNTは束状になっていて、束の太さが約1~5μmであり、触媒層6上に垂直方向に配向されていて、前面パネル10面に林立した状態である。

## 【0017】

CNTを形成したパネル面にスプレー法によりMgOの前駆体を吹き付ける。この工程によりMgO前駆体がCNT束の空隙に入り、これを400℃で焼成することにより、第1誘電体膜5上にCNTとMgOからなる相分離構造体が形成される。MgOはCNTと共に2次電子放出機能を有すると共に、細いCNTの束を補強する働きをする。

## 【0018】

図2は前面パネル10を有するPDPの放電セルの構造と、維持放電時の放電パターン11を示す。ここで、図2では、前面パネル10と背面パネル20の各々断面が図面に現れるように便宜上記載しているが、実際は表示電極3、4とデータ電極22が直交するように前面パネル10と背面パネル20は配置されている。保護膜7は、放電によって発生した高エネルギーのイオンから表示電極であるスキャン電極3、維持電極4を保護する働きと同時に、放電セル内に2次電子を効率よく放出して放電電圧を下げる働きをする。放電パターン11、つまり放電電流は表示電極を両端とする円弧状であり、保護膜7表面にほぼ垂直に入り込んでいる。つまり、放電によって発生した1次電子またはイオンが、ほぼ垂直に林立した針状粒子9であるCNTに効率的に吸収されて、効率的に2次電子が放出される。更に、この2次電子が再度、CNTに吸収されて連鎖的に多量の2次電子が放出される。MgO表面からも従来例の場合と同様に2次電子が放出される。よって、2次電子の放出効率がアップすることにより、放電開始電圧の低減および放電ばらつきの抑制、発光効率の増大が可能になり、PDPの消費電力を大幅に削減できる。

## 【0019】

他方、特許文献1の場合のように、CNTが第1誘電体膜の表面に平行に配向している場合、または無秩序に配向している場合、放電によって発生した1次電子は薄いCNT層を透過し、2次電子の放出効率の低下や放電開始電圧にばらつきが生じる。また、このCNT膜はポーラスであり、補強材が無いので、機械的および温度変化に対して不安定である。

## 【0020】

図3は本実施の形態1における前面パネルのもう1つの構造を示す主要部断面図である

。この構造の前面パネル10はガラス基板1と、その片面にストライプ状に形成したスキャン電極3と維持電極4と、これらの電極を覆うように形成した第1誘電体膜5と、第1誘電体膜5上に薄く島状に形成した触媒層6と、この島状の触媒層6を核として成長させた針状粒子9としてのCNTと、これらのCNT間を埋め込むMgOを用いた金属酸化物8からなる。

#### 【0021】

この構造によれば、CNTが触媒層6上に選択的に成長するために、触媒層6のサイズおよび分布を制御することにより、成長させるCNTの束のサイズを制御することができ、触媒層6のサイズを $3\mu\text{m}\phi$ とした場合、太さが $200\text{nm}\phi$ のCNTを30~60本の束状で成長させることができた。なお、CNTは上記と同様に原料ガスとしてエチレンを用いたプラズマCVD法によって成長させた。

#### 【0022】

CNTを形成した前面パネル10面にスパッター法またはEB蒸着法によりMgOを堆積させる。この工程によりMgOがCNT束の空隙に入り、その結果、第1誘電体膜5上にCNTとMgOからなる相分離構造体が形成される。MgOはCNTと共に2次電子放出機能を有すると共に、細いCNTの束を補強する働きをする。

#### 【0023】

図4は本実施の形態1における前面パネルの、更にもう1つの構造を示す。この構造の前面パネル10はガラス基板1と、その片面にストライプ状に形成した表示電極としてのスキャン電極3と維持電極4と、これらの電極を覆うように形成した第1誘電体膜5と、第1誘電体膜5上に形成した触媒層6と、触媒層6の表面にブラインドホール加工により形成した下層MgO15と、ブラインドホールの底面にある触媒層6上に垂直に形成したCNT16と、突出したCNT間を埋め込む厚い上層MgO17からなる。

#### 【0024】

下層MgO15におけるブラインドホールは、マスクエッチングにより所望の面密度で、サイズ約 $5\mu\text{m}\phi$ の孔を触媒層6が露出する深さまで開口することにより形成される。上記のプラズマCVD法によって、CNT16は下層MgO15の表面にはほとんど成長せず、ブラインドホールの底面にある触媒層6上にのみ基板に対して垂直に成長する。CNT16を形成した前面パネル10面にスパッター法またはEB蒸着法により上層MgO17を堆積させる。この工程によりMgOがCNT束の空隙に入り、その結果、第1誘電体膜5上にCNTとMgOからなる相分離構造体が形成される。この構造によれば、所定の位置に所定の密度でCNT16を形成することができ、放電開始電圧や発光効率のばらつきを極力小さく抑えられる。

#### 【0025】

##### (実施の形態2)

図5は本発明の実施の形態2におけるプラズマディスプレイ装置の前面パネルの主要部の斜視図である。本実施の形態2の前面パネルはガラス基板1と、その片面にストライプ状に形成した表示電極としてのスキャン電極と維持電極と、これらの電極を覆うように形成した第1誘電体膜5と、第1誘電体膜5表面に形成した保護膜7からなる。なお、図5では図面を簡略化するためにスキャン電極および維持電極を省略している。保護膜7は、第1誘電体膜5上に付着させたテトラポッド形状の粒子群と、突出したテトラポッド形状のZnOの粒子間を埋め込む厚いMgO層からなる相分離構造を有する。テトラポッド形状のZnO粒子12は刺の長さが約 $15\mu\text{m}$ で、刺の太さが約 $500\text{nm}$ であり、原料とした有機金属化合物の反応によって作成する。各テトラポッドはガラス基板1面に対して垂直に配向していて、針状粒子間の空隙は金属酸化物8で埋め込まれている。

#### 【0026】

本実施の形態2における前面パネルの製造方法について説明する。ガラス基板1の片面に表示電極としてのスキャン電極3と維持電極4が対をなしてストライプ状に形成され、更にこれらの電極群を覆うように第1誘電体膜5を積層する。その後、予め作成したテトラポッド形状のZnO粒子12をアルコール溶媒に分散させた塗料を第1誘電体膜5上に

塗布し、乾燥させる。この工程により、テトラポッド形状のZnO粒子12がファンデルワールス力または静電力により第1誘電体膜5に付着する。乾燥処理によって溶媒を除去した後、ZnO粒子12を形成したパネル面にスパッター法または電子ビーム蒸着法によりMgOを用いた金属酸化物8を堆積させる。この工程により、MgOを用いた金属酸化物8が主にZnO粒子12の空隙には堆積するが、刺の頂点にはほとんど堆積せず、第1誘電体膜5上にZnOとMgOからなる相分離構造体が形成される。MgOはZnOと共に2次電子放出機能を有すると共に、細いテトラポッド形状のZnO粒子12を補強する働きをする。

【産業上の利用可能性】

【0027】

本発明はPDPの保護膜を金属酸化物と針状粒子からなる相分離構造にすることにより、2次電子放出係数を飛躍的に増大、放電開始電圧の低減とばらつきを抑えることを可能にするものであり、PDPの消費電力の低減と表示品質の改善のために有効である。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】 本発明の実施の形態1におけるPDPの前面パネル主要部の断面図

【図2】 本発明の実施の形態1におけるPDPの放電セルの構造と維持放電時の放電パターンを示す図

【図3】 本発明の実施の形態1におけるPDPの前面パネル主要部のもう1つの断面図

【図4】 本発明の実施の形態1におけるPDPの前面パネル主要部のもう1つの断面図

【図5】 本発明の実施の形態2におけるPDPの前面パネル主要部の斜視図

【図6】 従来例におけるPDP主要部の断面図

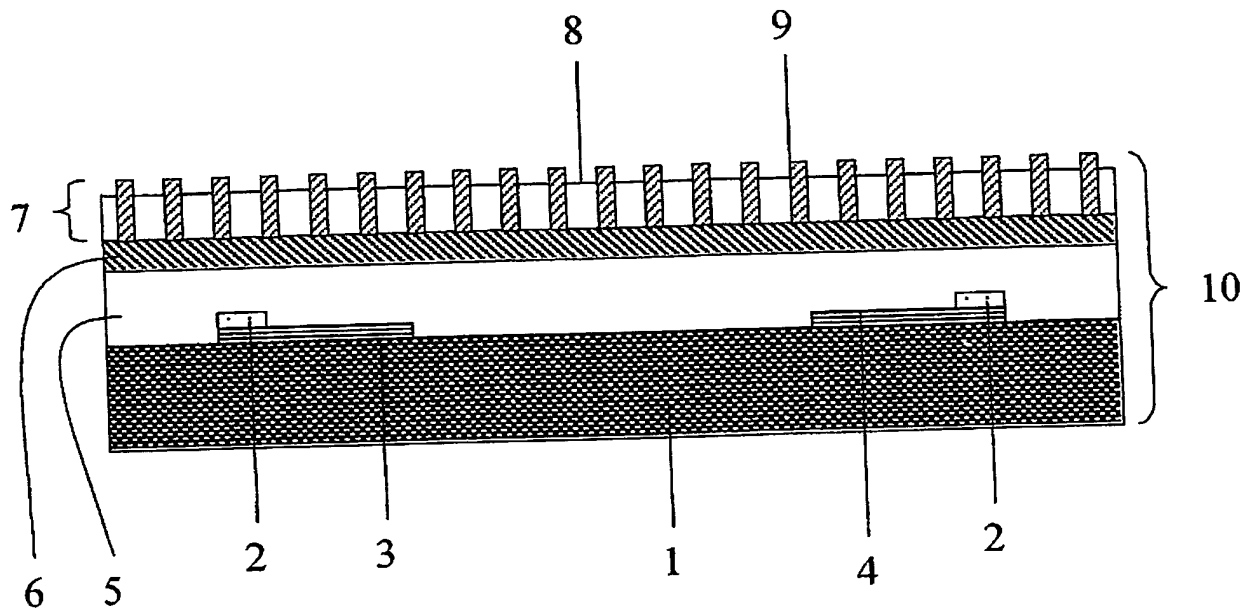
【符号の説明】

【0029】

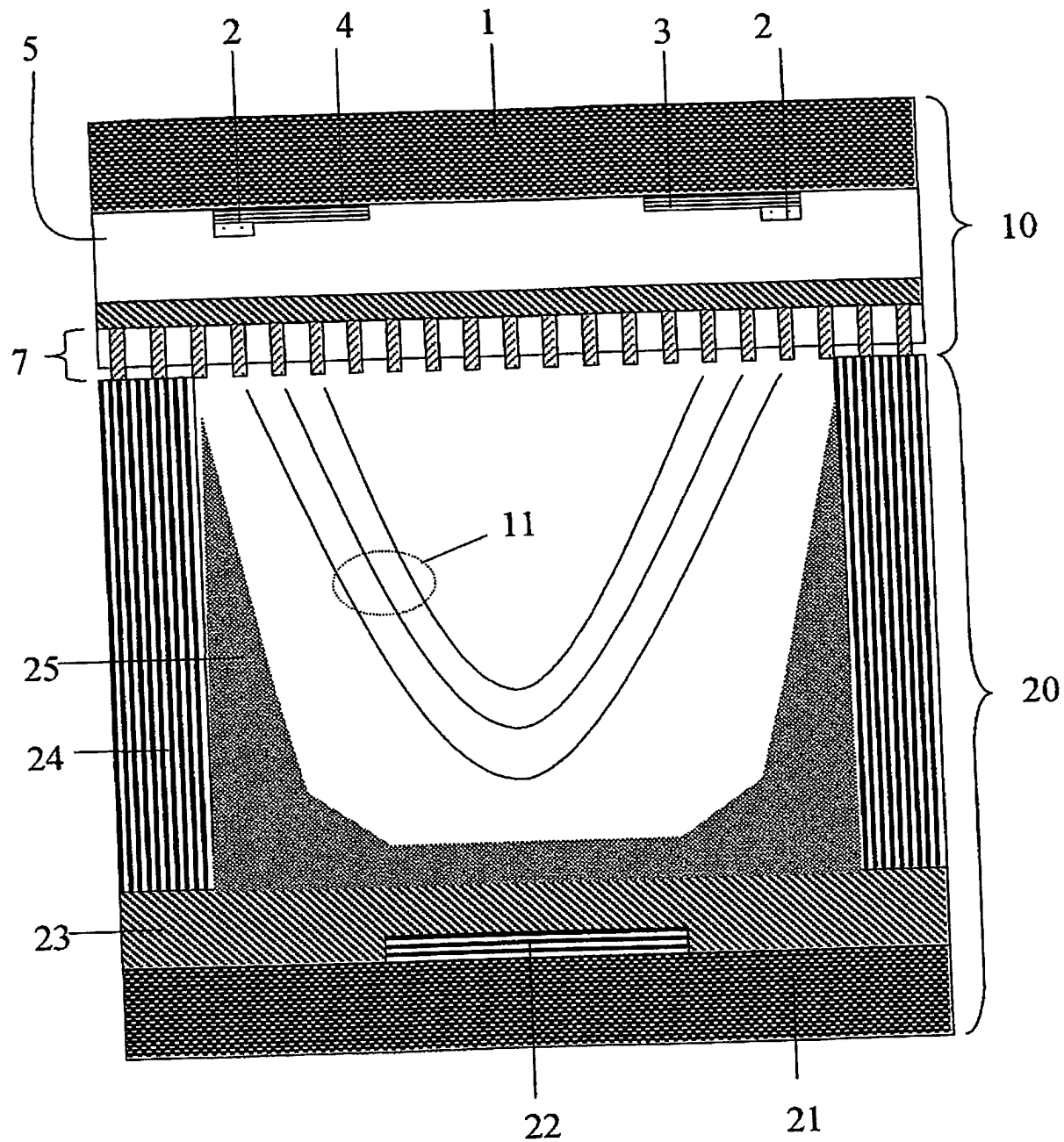
- 1 ガラス基板
- 2 金属バス電極
- 3 スキャン電極
- 4 維持電極
- 5 第1誘電体膜
- 6 触媒層
- 7 保護膜
- 8 金属酸化物
- 9 針状粒子
- 10 前面パネル
- 11 放電パターン
- 12 ZnO粒子
- 15 下層MgO
- 16 CNT
- 17 上層MgO
- 20 背面パネル
- 21 ガラス基板
- 22 データ電極
- 23 第2誘電体膜
- 24 隔壁
- 25 蛍光体膜



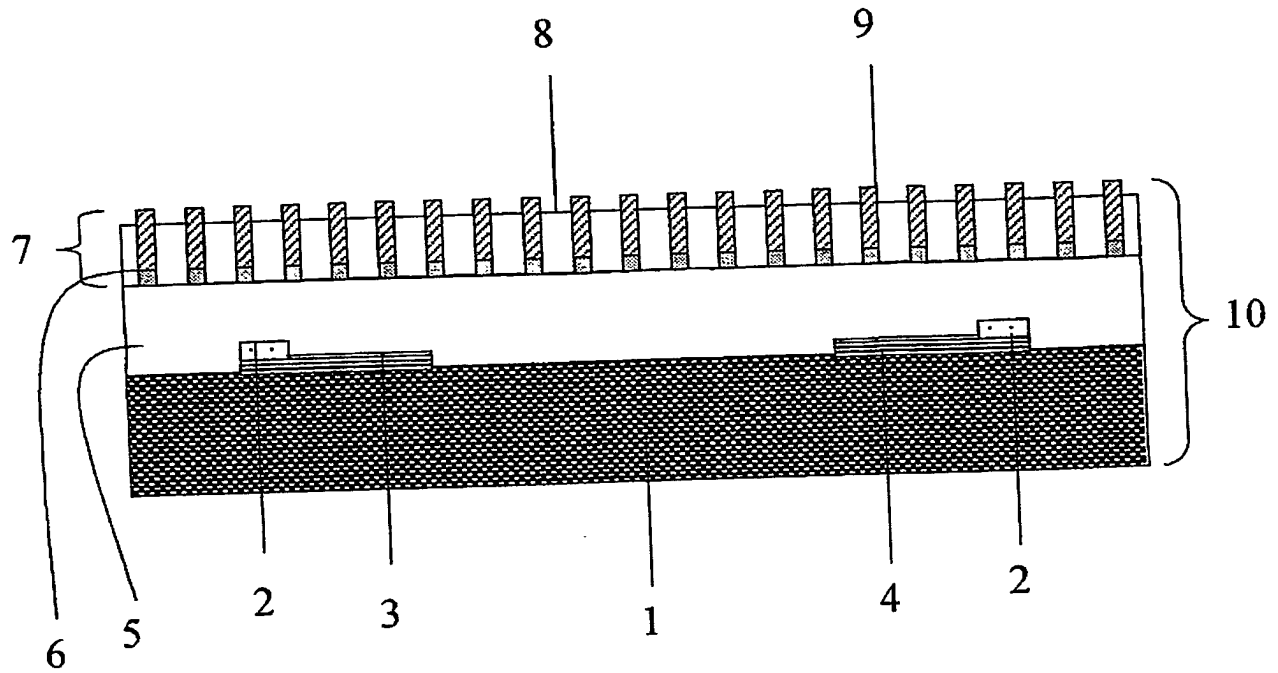
【書類名】 図面  
【図 1】



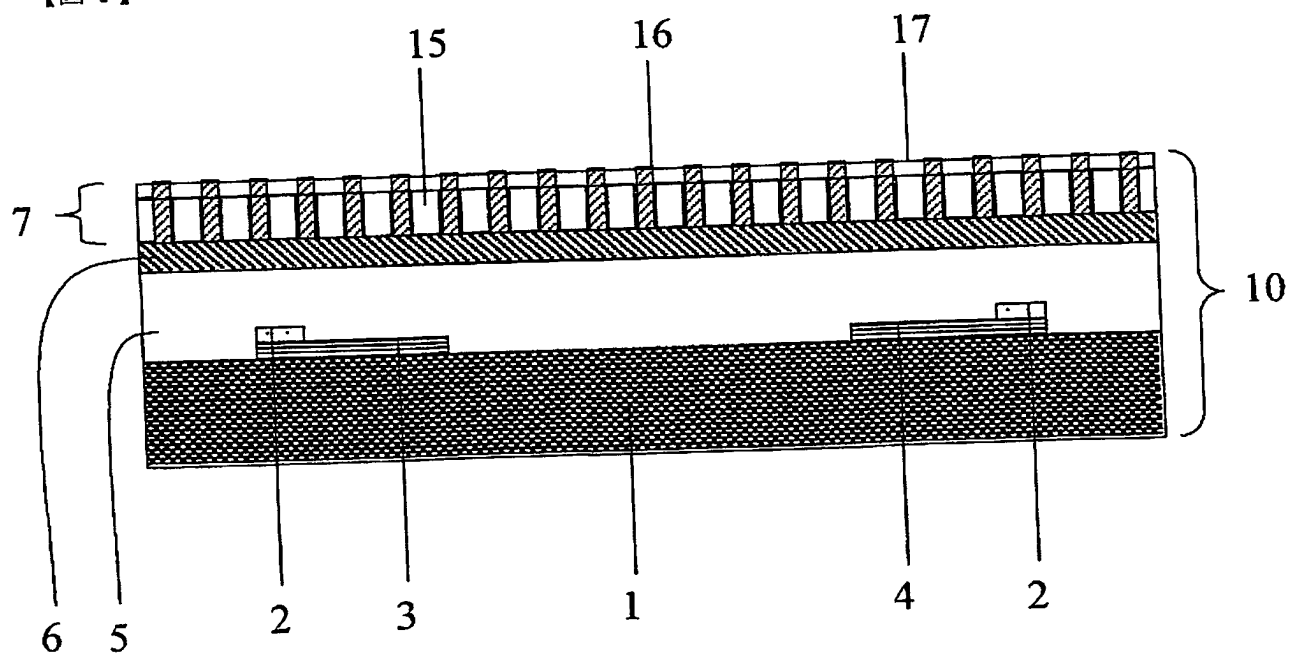
【図 2】



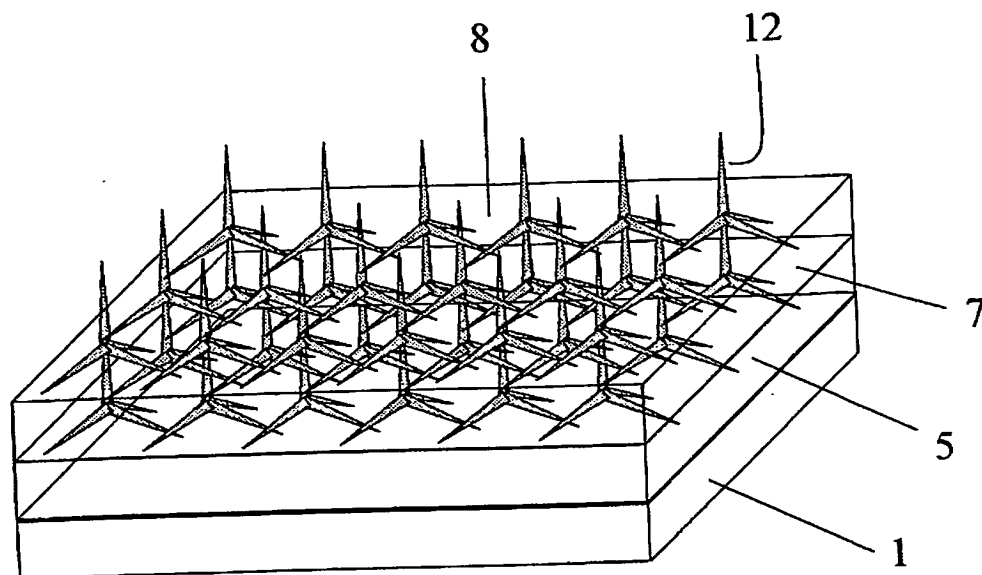
【図 3】



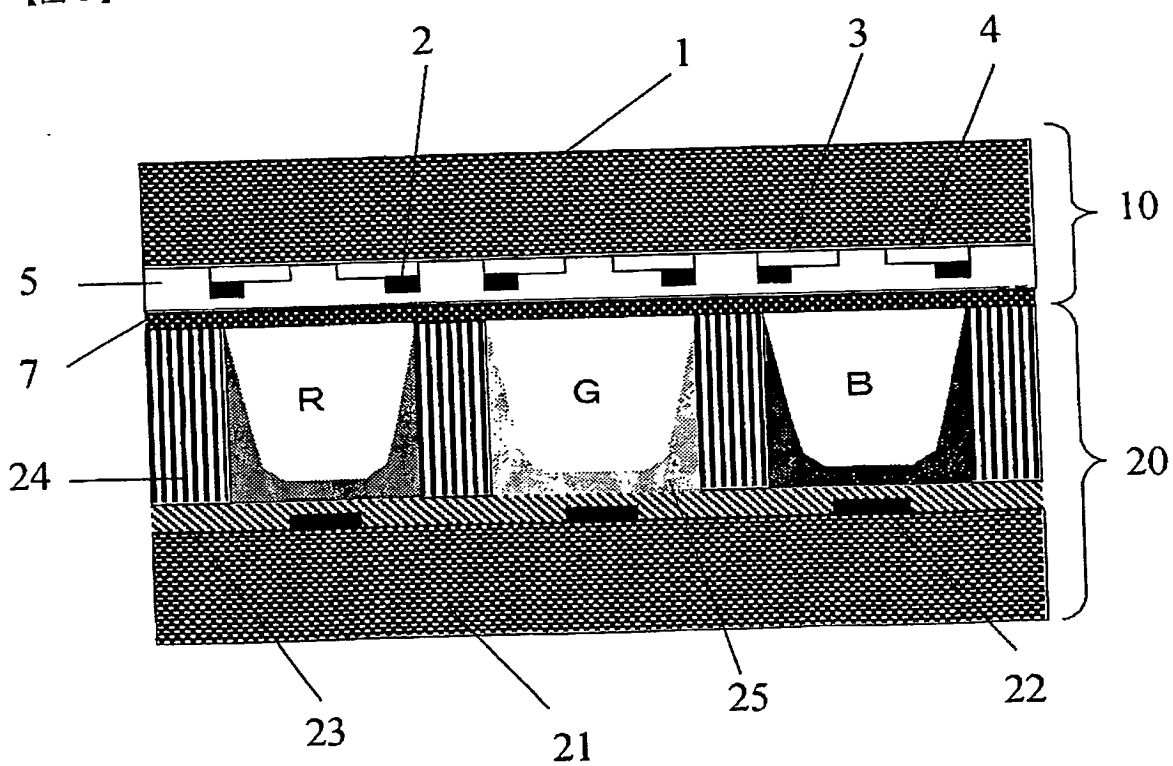
【図 4】



【図 5】



【図 6】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 保護層を金属酸化物と CNT をはじめとする針状粒子からなる相分離構造による高い 2 次電子放出係数の実現と、この保護層を PDP の放電空間に臨む面に配置することで PDP の輝度向上と放電開始電圧の低減およびばらつきの抑制を目的とする。

【解決手段】 金属酸化物と針状粒子からなる相分離構造を有する保護膜であって、基板面に対してほぼ垂直に林立して形成された針状粒子と、針状粒子間を埋め尽くすように形成された金属酸化物からなる保護膜を有するプラズマディスプレイパネルとする。針状粒子の頂点は金属酸化物層から露出していて、高エネルギーのイオンや電子が直接、針状粒子の露出部および金属酸化物表面に衝突し、それぞれの高い 2 次電子放出特性により効率的に電子が放出される。また、針状粒子束のサイズおよびその面密度を制御することにより放電ばらつきを抑制することができる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 3 7 9 7 3 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社